

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09095651 A**(43) Date of publication of application: **08.04.97**

(51) Int. Cl.

C09J 9/02
C08G 59/62
C08L 63/00
C09J 4/00
C09J163/00
C09J183/05
H01B 1/22
H01L 21/52

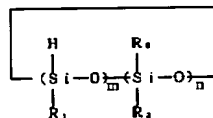
(21) Application number: **07251659**(22) Date of filing: **28.09.95**(71) Applicant: **SUMITOMO BAKELITE CO LTD**(72) Inventor: **OKUBO HIKARI**
ITO SHINGO(54) **ELECTROCONDUCTIVE RESIN PASTE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject paste useful for bonding a semiconductor element such as IC and LSI to a metal frame, etc., excellent in curability, especially in adhesiveness, withstanding stress during reflow of solder.

SOLUTION: This electroconductive resin paste comprises (A) 60-90wt.% of silver powder, (B) 5-35wt.% of an epoxy resin liquid at a normal temperature, (C) 0.5-8wt.% of a compound containing one or more phenolic hydroxyl groups and alkenyl groups in one molecule (e.g. diallylbisphenol A or diallylbisphenol F), (D) 0.1-5wt.% of a cyclosiloxane of the formula and (E) 100wt.ppm to 50wt. ppm of a platinum-based catalyst [e.g. a complex of platinum and cyclo(vinylmethylsiloxane)] as essential components.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



m: 2以上の整数
 n: 整数
 m+n=3~6

R₁, R₂, R₃: CH₂-

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-95651

(43) 公開日 平成9年(1997)4月8日

(51) IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 9/02	J A S		C 0 9 J 9/02	J A S
C 0 8 G 59/62	N J F		C 0 8 G 59/62	N J F
C 0 8 L 63/00	N K B		C 0 8 L 63/00	N K B
C 0 9 J 4/00	J B G		C 0 9 J 4/00	J B G
163/00	J F L		163/00	J F L
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-251659

(22) 出願日 平成7年(1995)9月28日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 大久保 光

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 伊藤 慎吾

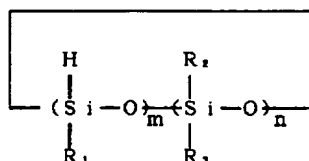
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 導電性樹脂ペースト

(57) 【要約】

【課題】 硬化性が良好であると共に、特に接着性が良好で半田リフロー時のストレスに耐えられる導電性樹脂ペーストを得る

【解決手段】 (A) 銀粉、(B) 常温で液状のエポキシ樹脂、(C) 1分子内に少なくとも1個のフェノール性水酸基及びアルケニル基を有する化合物、(D) 式 *




* (1) で示されるシクロシロキサン、(E) 白金系触媒を必須成分とし、全導電性樹脂ペースト中に (A) 成分を60~90重量%、(B) を5~35重量%、(C) 成分を0.5~8重量%、(D) 成分を0.1~5重量%、(E) 成分を白金換算で100重量ppb~50重量ppm含む導電性樹脂ペースト。

【化1】

m: 2以上の整数

n: 整数

m+n=3~6

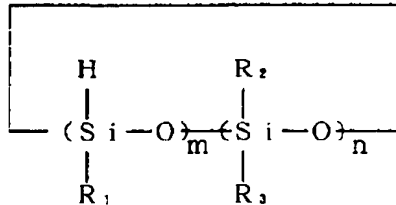
R₁、R₂、R₃: CH₃、

(1)

1

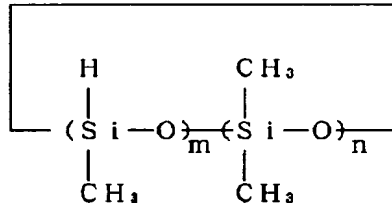
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 銀粉、(B) 常温で液状のエポキシ樹脂、(C) 1分子内に少なくとも1個のフェノール性水酸基及びアルケニル基を有する化合物、(D) 式(1)で示されるシクロシロキサン、(E) 白金系触媒を必須成分とし、全導電性樹脂ペースト中に(A)成分*



【請求項2】 1分子内に少なくとも1個のフェノール性水酸基及びアルケニル基を有する化合物がジアリルビスフェノールA、又はジアリルビスフェノールFである請求項1記載の導電性樹脂ペースト。

※



* を60～90重量%、(B)を5～35重量%、(C)成分を0.5～8重量%、(D)成分を0.1～5重量%、(E)成分を白金換算で100重量ppb～50重量ppm含むことを特徴とする導電性樹脂ペースト。

【化1】

m : 2以上の整数

n : 整数

m + n = 3～6

R₁、R₂、R₃ : CH₃、

(1)

※【請求項3】 式(1)のシクロシロキサンが、式(2)である請求項1、又は請求項2記載の導電性樹脂ペースト。

【化2】

m : 2以上の整数

n : 整数

m + n = 4

(2)

【請求項4】 白金系触媒が、白金とシクロ(ビニルメチルシロキサン)との錯体である請求項1、請求項2、又は請求項3記載の導電性樹脂ペースト。

【請求項5】 白金系触媒が、白金とジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体である請求項1、請求項2、又は請求項3記載の導電性樹脂ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC、LSI等の半導体素子を金属フレーム等に接着する導電性樹脂ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年のエレクトロニクス産業の著しい発展に伴い、トランジスタ、IC、LSI、超LSIと半導体素子における回路の集積度は急激に増大している。このため、半導体素子の大きさも、従来長辺が数mm程度だったものが10数mmと飛躍的に増大している。また、リードフレームも従来の42アロイから熱伝導性も良く、安価である銅材が主流となりつつある。一方、半導体製品の実装方法は表面実装法にしかも高密度実装化のため半導体製品自体の大きさは小さく、しかも薄くなっている。このような半導体製品の動向に従い半導体製品の構成材料に対する要求性能も変化してきており、半導体素子と金属フレームを接合するダイボンディング用樹脂ペーストに対しても、従来求められていた接合の信頼性のみならず、大型チップと銅フレームの熱膨

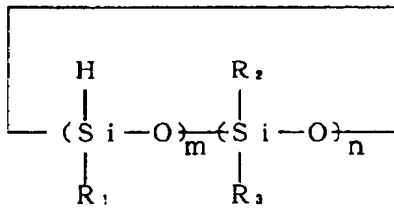
張率の差に基づく熱応力を吸収緩和する応力緩和特性、更には薄型パッケージでの表面実装に基づく耐半田クラック特性が要求され始めている。ここで、応力緩和特性は半導体素子の材料であるシリコン等の線熱膨張係数が3×10⁻⁶/℃であるのに対し銅フレームの線熱膨張係数は20×10⁻⁶/℃と一桁大きいため、ダイボンディング用樹脂ペーストの加熱硬化後の冷却過程において銅フレームの方がシリコンチップより大きな割合で収縮することに基づき、チップの反りひいてはチップクラックあるいはダイボンディング用樹脂ペーストの剥離等を引き起こし、IC、LSI等の半導体製品の特性不良の一因となり得る可能性がある。

【0003】このような熱応力を吸収緩和するためにダイボンディング用樹脂ペーストを低弾性率にする必要があるが、従来のエポキシ樹脂系ダイボンディング用樹脂ペーストでは、熱硬化性樹脂であるため三次元架橋し弾性率が高くなり、大型チップと銅フレームとの熱膨張率の差に基づく歪を吸収するに至らなかった。一方線状高分子タイプのポリイミド樹脂系ダイボンディング用樹脂ペーストは、エポキシ樹脂系ダイボンディング用樹脂ペーストに比べ硬化物の弾性率が小さく、チップの反りは改良される。しかしポリイミド樹脂をダイボンディング用樹脂ペーストとして用いる場合には、塗布作業性の点からN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の多量の極性溶剤に溶解して粘度を調整しなければならない。このときの溶剤量はダイボンディン

グ樹脂ペーストの30重量%にもなり、半導体素子と金属フレームの接着に用いた場合硬化加熱時の溶剤の抜け跡として硬化物中にボイドが発生し、接着強度、熱伝導性及び導電性の低下の原因となり信頼性の面から好ましくない。また、表面実装あるいは高密度実装を目的としたパッケージサイズの小型化、薄型化に基づく実装時の熱ストレスの急激な増加により半導体封止材だけでなくダイボンディング用樹脂ペーストにも耐リフロック性が要求されてきている。ダイボンディング用樹脂ペーストの耐リフロック性は、半田リフロー時のストレスを緩和吸収するためにリフロー温度付近で低弾性率であると共に、半田リフローの前処理段階での吸水率が小さく、かつ吸水後でも十分な接合強度、特に加熱状態で十分な引き剥し方向での強度を示すことが必要であるがエポキシ樹脂及びポリイミド樹脂ペーストを含めてこれらの特性を満足するものはなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、IC等の大*



【0007】塩素、ナトリウム等のイオン性不純物濃度が低く、塗布作業性が良好で、かつ通常のエポキシ樹脂の硬化反応以外に1分子内に少なくとも1個のフェノール性水酸基及びアルケニル基を有する化合物のアルケニル基と、式(1)で示されるシクロシロキサン中のSi-H基のハイドロシリル化反応も利用して硬化させるため硬化性に優れ、また接着力が良好、更には吸湿による接着力の低下が少ないため半田リフロー時の熱ストレスによる導電性樹脂ペースト層の剥離が生じにくく、耐リフロック性に優れるものである。

【0008】

【発明の実施の態様】本発明に用いる銀粉は、用いる分野が電子・電気分野のためハロゲンイオン、アルカリ金属イオン等のイオン性不純物量が10ppm以下であることが望ましい。また形状としてはフレーク状、樹枝状あるいは球状のものを単独あるいは混合して用いることができる。更に粒径に関しては、通常平均粒径が2~10μm、最大粒径は50μm程度のものが好ましく、比較的細かい銀粉と粗い銀粉を混合して用いてもよい。全導電性樹脂ペースト中の銀粉量が、60重量%未満だと硬化物の電気伝導性が低下し、90重量%を越えると樹脂ペーストの粘度が高くなりすぎ塗布作業性の低下の原因となる。

【0009】本発明に用いるエポキシ樹脂は、常温で液状のものに限定しているが、常温で液状のものでないと

* 型チップと銅フレームとの組み合わせでもチップクラックやチップの反りによるIC等の特性不良が生じず、かつ薄型パッケージでの半田リフロッククラックが発生しない高信頼性の導電性樹脂ペーストを提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)銀粉、(B)常温で液状のエポキシ樹脂、(C)1分子内に少なくとも1個のフェノール性水酸基及びアルケニル基を有する化合物、(D)式(1)で示されるシクロシロキサン、(E)白金系触媒を必須成分とし、全導電性樹脂ペースト中に(A)成分を60~90重量%、(B)を5~35重量%、(C)成分を0.5~8重量%、(D)成分を0.1~5重量%、(E)成分を白金換算で100重量ppb~50重量ppm含む導電性樹脂ペーストであり、

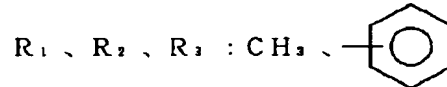
【0006】

【化3】

m: 2以上の整数

n: 整数

m+n=3~6



(1)

銀粉との混練において溶剤を必要とする。溶剤は気泡の原因となり硬化物の接着強度、熱伝導率を低下させてしまうので好ましくない。常温で液状のエポキシ樹脂としては、例えば、常温で固形のものでも常温で液状のエポキシ樹脂と混合することで常温で安定して液状を示すものを含む。本発明に用いるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック、クレゾールノボラック類とエピクロヒドリンとの反応により得られるポリグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ、ジグリシジルヒダントイン等の複素環式エポキシ、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、アリサイクリックジエポキシ-アジペイトのような脂環式エポキシ、更にはn-ブチルグリシジルエーテル、パーサティック酸グリシジルエステル、スチレンオキサイド、エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル等のような通常のエポキシ樹脂の希釈剤として用いられるものがあり、これらは単独でも混合して用いてもよい。

【0010】本発明に用いる1分子内に少なくとも1個のフェノール性水酸基及びアルケニル基を有する化合物は、エポキシ基とフェノール性水酸基、Si-H基とアルケニル基の反応を利用するので、フェノール性水酸

基、アルケニル基のみを有する化合物をそれぞれ別々に配合した場合には、期待する硬化物の凝集力ひいては接着力の向上が認められない。また用いる化合物によっては、硬化中に分離が生じ逆に接着力の向上が認められず、あるいは硬化中に分離が生じ逆に接着力が低下してしまう。1分子内に少なくとも1個のフェノール性水酸基及びアルケニル基を有する化合物としては、例えば、アリルフェノール、ヒドロキシシチレン、オイゲノール、モノあるいはジアリルビスフェノールA、モノあるいはジアリルビスフェノールFなどが挙げられるが、ジアリルビスフェノールAあるいはジアリルビスフェノールFが特に好ましい。1分子内に少なくとも1個のフェノール性水酸基及びアルケニル基を有する化合物は、全導電性樹脂ペースト中に0.5~8重量%含まれる。0.5重量%未満だと期待する効果が現れず、8重量%より多い場合には硬化物中に未反応のフェノール性水酸基が残存し架橋密度の低下、接着力不足、吸水特性の悪化などの原因となるので好ましくない。

【0011】本発明に用いる式(1)のシクロシロキサンは、 R_1 、 R_2 、 R_3 がメチル基、又はフェニル基で m は2以上の整数で $m+n$ は3~6である。より好ましいのは、式(2)で示される構造のもので m は2以上の整数で、 $m+n$ は4である。例えば、テトラメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン、テトラペンタメチルシクロテトラシロキサンが挙げられる。式(1)のシクロシロキサンと異なる構造の直鎖状のシロキサンである1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンでは、沸点が約70℃と低く硬化時に発泡あるいは揮発してしまい、シロキサン単位が2以上の所謂Hオイルの場合には、反応の相手となるアルケニル基を有する化合物との相溶性が悪くなり、硬化前あるいは硬化時に分離する欠点があるのに対し、式(1)のシクロシロキサンではこれらの欠点がない。本発明に用いる式(1)のシクロシロキサンは、塩素、ナトリウム等のイオン性不純物が50ppm以下であることが望ましい。全導電性樹脂ペースト中の配合量が、0.1重量%未満だと期待する性能が得られず、5重量%を越えると硬化物中に未反応のシクロシロキサンが残存するため好ましくない。

【0012】本発明で用いる白金系触媒としては、ハイドロシリ化反応で一般に使用される6塩化白金酸を使用しても差し支えないが、使用する分野が電気・電子分野であることから腐食性のイオンを限りなく減らし、かつ触媒活性の点から白金と有機化合物あるいは有機シリコン化合物との錯体の方が好ましい。具体的には、白金とシクロ(ビニルメチルシロキサン)の錯体、白金とジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体、白金とオクチルアルコールとの錯体等があるが、錯体自体が硬化時に反応するという点で、白金とシクロ(ビニルメチルシロキサン)との錯体、白金とジビニルテトラメチルジシ

ロキサンとの錯体の方がより好ましい。白金系触媒の配合量が白金換算で100重量ppm未満だと導電性樹脂ペーストが十分に硬化しないかあるいは硬化時間が長くなり、50重量ppmを越えると導電性樹脂ペーストの硬化時の反応に伴う発熱量が多くなりすぎ硬化物中にボイドが発生し易く接着強度の低下、電気伝導率、熱伝導率の悪化の原因となるため好ましくない。本発明においては、必要に応じ潜在性硬化剤、通常エポキシ基とフェノール性水酸基の反応の促進剤として知られているトリエチルアミン、ジアザビスクロウンデセンなどの3級アミン、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスフィン-テトラフェニルボレート塩、可撓性付与剤、消泡剤、カップリング剤等を用いることもできる。本発明の導電性樹脂ペーストの製造方法としては、例えば各成分を予備混合した後、3本ロールを用いて混練し、混練後真空下脱泡し樹脂ペーストを得るなどがある。

【0013】以下実施例を用いて本発明を具体的に説明する。配合割合は重量部で示す。

実施例1~5

粒径1~30 μ mで平均粒径3 μ mのフレーク状銀粉、ビスフェノールAとエピクロヒドリンとの反応により得られるジグリシジルビスフェノールA(エポキシ当量180、常温で液体、以下ビスAエポキシ)、クレジリグリシジルエーテル(エポキシ当量185)、ジアリルビスフェノールF、テトラメチルシクロテトラシロキサン(以下シリコン化合物A)、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン(以下シリコン化合物B)、白金-シクロ(ビニルメチルシロキサン)錯体のシクロ(ビニルメチルシロキサン)溶液(白金濃度1重量%、以下白金触媒A)及びカップリング剤(信越化学工業(株)・製、KBM-503)、ジアザビスクロウンデセンを表1に示す割合で配合し、3本ロールで混練して導電性樹脂ペーストを得た。

【0014】この導電性樹脂ペーストを真空チャンバーにて2mmHgで30分間脱泡した後、以下の方法により各種性能を評価した。評価結果を表1に示す。

ゲルタイム：ペースト1ccを150℃の熱板上に置きスパチュラでかきまぜペーストが流動性を示さなくなるまでの時間を測定した。

粘度：E型粘度計(3°コーン)を用い25℃、2.5rpmでの値を測定し粘度とした。

糸引き性：導電性樹脂ペーストの中へ直径1mmφのピンを深さ5mmまで入れ、ピンを300mm/分の速度で引き上げ、ペーストが切れたときの高さを測定した。

体積抵抗率：スライドガラス上にペーストを幅4mm厚さ30 μ mに塗布し、150℃熱板上、30分間硬化した後硬化物の体積抵抗率を測定した。

接着強度：ペーストを用いて5×5mmのシリコンチップを銅フレームにマウントし150℃、30分間硬化

した。硬化後ブッシュブルゲージを用い240℃での熱時ダイシエ強度を測定した。なお、硬化物を85℃、相対湿度85%、72時間吸湿処理したサンプルについても同様の測定を行った。

ポイド : 接着強度測定前のサンプルを軟X線透過法によりポイドの観察を行った。

不純物 : 硬化・粉碎したペースト2g及び純水40mlを125℃、20時間抽出して得られた抽出液のナトリウム及び塩素イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにて測定した。

【0015】実施例6

用いる1分子内に少なくとも1個のフェノール性水酸基とアルケニル基を有する化合物として、ジアリルビスフェノールAを用いた他は、実施例1~4と全く同様にして導電性樹脂ペーストを作製し評価を行った。

実施例7

*

表1

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
銀粉	70.00	70.00	70.00	62.00	88.00	70.00	70.00
ビスAエポキシ	16.49	12.41	13.45	17.45	5.51	13.60	14.20
クレジルグリシジルエーテル	10.99	8.28	8.96	11.63	3.67	9.06	9.47
ジアリルビスフェノールD	1.37	6.21	4.48	5.82	1.84		4.73
ジアリルビスフェノールA						4.53	
シリコン化合物A	0.58	2.60	1.29	2.43	0.77	2.29	1.11
シリコン化合物B			1.29				
白金触媒A	0.02	0.09	0.07	0.08	0.03	0.07	
(白金換算値ppm)	2	9	7	8	3	7	
白金触媒B							0.02
(白金換算値ppm)							6
KBM503	0.27	0.21	0.22	0.29	0.09	0.23	0.24
ジアザビシクロウンデセン	0.27	0.21	0.22	0.29	0.09	0.23	0.24
ゲルタイム (秒)	188	212	206	192	184	200	196
粘度 (PS)	132	164	160	112	186	146	170
糸引き性 (mm)	2	2	2	1	3	2	2
体積抵抗率 ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	4	6	5	9	2	4	5
接着強度	硬化後 (gf)	2000	2300	2200	1900	2100	2100
	吸湿後 (gf)	1800	2000	2100	1800	2000	2000
ポイド (%)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
不純物	Na (ppm)	1	1	1	1	1	1
	Cl (ppm)	5	4	5	6	6	5
総合評価	○	○	○	○	○	○	○

【0017】

【表2】

* 用いる白金系触媒としては、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液（白金濃度3重量%、以下白金触媒B）を用いた他は実施例1~4と全く同様にして導電性樹脂ペーストを作製し評価を行った。

比較例1~6

表2に示す配合割合で実施例と全く同様にして導電性樹脂ペーストを作製した。なお比較例5では、シリコン化合物Aの代わりに、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン（以下シリコン化合物C）を用い、比較

例6ではビスフェノールA及び2-ヒドロキシー1, 3-ジメタクリロキシプロパン（以下ジメタクリル化合物）を用いた。なお、比較例1, 2については、硬化が遅くサンプルを作成できず評価できなかった。

【0016】

【表1】

表2

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
銀粉	70.00	70.00	55.00	92.00	70.00	70.00
ビスAエポキシ	16.27	10.37	20.66	3.67	13.30	13.11
クレジルグリシジルエーテル	10.84	6.91	13.78	2.45	8.87	8.74
ジアリルビスフェノールF		8.64	6.89	1.22	4.43	
ビスフェノールA						4.37
ジメタクリル化合物						2.18
シリコーン化合物A	2.27	3.62	2.88	0.51		1.13
シリコーン化合物C					2.88	
白金触媒A	0.08	0.12	0.10	0.02	0.07	0.03
(白金換算値ppm)	8	12	10	2	7	3
KBM503	0.28	0.17	0.34	0.06	0.22	0.23
ジアザビシクロウンデセン	0.27	0.17	0.34	0.06	0.22	0.22
ゲルタイム (秒)	>600	>600	186	192	182	320
粘度 (PS)	86	168	112	382	144	152
糸引き性 (mm)	1	2	1	12	2	2
体積抵抗率 ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)			120	1	6	8
接着強度 硬化後 (gf)			1800	1900	800	200
吸湿後 (gf)			1400	1700	500	50
ボイド (%)			<5	<5	10~20	<5
不純物	Na (ppm)		1	1	1	1
	Cl (ppm)		6	6	7	6
総合評価	×	×	×	×	×	×

【0018】

【発明の効果】本発明の導電性樹脂ペーストは、硬化性が良好であると共に、特に接着性が良好であり半田リフロー時のストレスに耐えられる。更にディスペンス塗布*

20* 時の作業性に優れ、イオン性不純物が少なく、42アロイ等の金属フレーム、セラミック基板、ガラスエポキシ等の有機基板へのIC、LSI等の半導体素子の接着に最適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C09J 183/05

JBF

C09J 183/05

JBF

H01B 1/22

H01B 1/22

A

H01L 21/52

H01L 21/52

E